Zur Kenntniss einiger Derivate
des
1, 2, 4, Ortho-Xylidins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen.

vorgelegt von

Hugo Keller,
aus Karlsruhe (Baden).

München,
K. Hof- u. Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.
1892.

Zur Kenntniss einiger Derivate
des
1, 2, 4, Ortho-Xylidins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen.

vorgelegt von

Hugo Keller,
aus Karlsruhe (Baden).

München,
K. Hof- u. Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.
1892.

Seinen

„teuren Eltern“

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor *Dr. Otto Fischer* ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, für die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit zu Teil werden liess, und für das Interesse, welches er stets für dieselbe bekundete.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0152

Einleitung.

Das Xylidin oder Amidoxylol kann der Theorie nach in sechs verschiedenen isomeren Modifikationen bestehen. Dieselben leiten sich vom ortho-meta und para-Xylol in der Weise ab, dass wir vom meta-Xylol drei, vom ortho-Xylol zwei und vom para-Xylol eine Modifikation des Xylidins kennen.

Das gewöhnliche Xylol des Handels, welches aus dem Steinkohlentheeröl dargestellt wird, bildet ein Gemenge der drei isomeren Xylole,[1]) und ist es daher erklärlich, dass das aus dem Rohxylol dargestellte Xylidin ebenfalls ein Gemenge von Isomeren sein musste, und dass seine Beschaffenheit, sowohl von der Beschaffenheit und der Menge des angewendeten Xylols, als der Methode der Nitrirung abhängig war.[2])

Es musste also, um zu reinen Xylidinen zu gelangen, vor Allem von reinem ortho-meta- oder p-Xylol ausgegangen werden, und wurden von Jakobsen die ersten Angaben zur Gewinnung und Reindarstellung derselben aus dem Rohxylol gemacht.[3]) Vor diesen Arbeiten war wohl ein meta- und para-Xylol bekannt, aber das ortho-Xylol wurde erst jetzt

1) Berichte d. deutsch. chem. Ges. X. 1010.
2) Desgleichen: XVIII. 2668.
3) Desgleichen: X. 1010.

von Jakobsen rein erhalten. Derselbe verfuhr dabei folgendermassen:[1])

Das Rohxylol wurde mit gewöhnlicher conc. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Es hinterblieb ein Rückstand von p-Xylol, während sich in der Lösung ortho- und meta-Xylol befanden. Aus dieser Lösung wurde die überschüssige Säure durch kohlensauren Kalk entfernt, die Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschuss von kohlensaurem Natrium versetzt und das Filtrat soweit eingedampft, dass beim Erkalten sich das Orthoxylolsulfosaure Natrium abschied. Dieses wird mehrere Male umkrystallisiert. Seine Formel ist:

$$C_6 H_3 (C H_3)_2 N a S O_3 + 5 H_2 0$$

In der Mutterlauge befindet sich noch das Meta-Xylol, und konnte so auf diese Weise eine Trennung der drei isomeren Xylole bewerkstelligt werden. Um aus dem Orthoxylolsulfosauren Natrium das Orthoxylol darzustellen, wurde mit Salzsäure auf 190°—195° erhitzt.

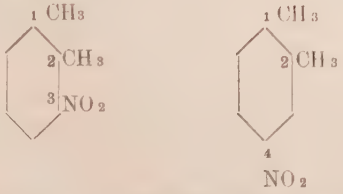
Die Trennungsmethoden der nun durch Nitrirung und Reduktion der reinen Xylole entstandenen Xylidine boten aber auch noch Schwierigkeiten und erst allmählig gelang es durch die Arbeiten von Jakobsen,[2]) Grevinck,[3]) Thöl,[4]) Nölting und Forel,[5]) u. a. m. sämmtliche sechs isomeren Xylidine zu erhalten und sichere Angaben zu ihrer Reindarstellung anzugeben.

Fünf derselben sind Flüssigkeiten, deren Siedepunkte zwischen 212—226° liegen, nur das Ortho-Xylidin 1, 2, 4, ist ein fester Körper mit dem höchsten Schmelzpunkt von 49° C. — Die Darstellungsweise dieses letzteren Xylidins ist die folgende:

Durch Nitriren des Ortho-Xylols können zwei isomere

1) Berichte der deutsch. chem. Ges. X. 1010.
2) Desgleichen: XVII. 160.
3) Desgleichen: XVII. 2430.
4) Desgleichen: XVIII 362. u. XVIII 2562.
5) Desgleichen: XVIII. 2671.

Nitroxylole entstehen, ein assymmetrisches und ein benachbartes, deren Constitution ist:



Jakobsen[1]) hat nun gefunden, dass man beim allmähligen Eintragen des reinen Orthoxylols in die acht- bis zehnfache Menge kaltgehaltene Salpetersäure fast ausschliesslich assymmetrisches Nitroxylol 1, 2, 4 erhält, während Nölting und Forel[2]) zeigten, dass bei Zugabe von Salpeterschwefelsäure ungefähr $^2/_3$ benachbartes Nitroxylol gebildet wird. Nebenbei entstehen noch zwei Nebenprodukte, deren Constitution von E. Nölting und B. Pick[3]) festgestellt wurde und sich als Dinitroxylenole erwiesen. Nach Angaben von Menton[4]), der die Nitrirung in der von Nölting angegebenen Weise ausführte, war jedoch die Ausbeute an Nitroxylol 1, 2, 3, keine sehr gute, nur etwa 40 %, so dass er nicht direkt durch Reduktion reines Ortho-Xylidin 1, 2, 3 erhalten konnte, sondern ein Gemisch von Ortho-Xylidin 1, 2, 3 und 1, 2, 4 erhielt, deren Trennung er in der Weise erzielte, dass er dieselben einige Zeit in eine Kältemischung stellte, wobei sich ein Teil des 1, 2, 4 Xylidins in kleinen Krystallen ausschied. Es wurden auf diese Weise 40—45 % des 1, 2, 4 Derivates erhalten.

Die Gewinnung des Nitroorthoxylols 1, 2, 4 nach der von Jakobsen angegebenen Weise, wonach die Nitrirung des Orthoxylols also nur mit conc. rauchender Salpetersäure vorgenommen wird, verläuft jedoch ganz glatt und sind die entstehenden Nebenprodukte ganz unbedeutend.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII. 160.
2) Desgleichen XVIII. 2672.
3) „ XXI. 3158.
4) Dissertation. 1890.

Es wurde dabei folgendermassen verfahren[1]):

Das reine Orthoxylol wird in die 8—10fache Menge kalt gehaltene rauchende Salpetersäure langsam eingetragen. Aus der ätherischen Lösung des durch Wasser ausgeschiedenen Produktes wurde zuerst durch Schütteln mit einer conc. Lösung von kohlensaurem Ammoniak eine von Jakobsen nicht näher untersuchte Substanz entfernt, die sich später als ein von E. Nölting und B. Pick[2]) dargestelltes Dinitroxylenol erwies. Die darauf gewaschene und getrocknete ätherische Lösung liefert nach Beseitigung des Aethers bei der Destillation mit Wasserdampf das Nitroorthoxylol als ein gelbliches, in Wasser untersinkendes Oel von schwachem an Nitrobenzol erinnernden Geruch. In der Kälte erstarrt es zu einer Krystallmasse, die sich durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisieren aus wenig Alkohol leicht reinigen liess. Das reine Nitroorthoxylol 1, 2, 4 schmilzt dann bei 29° C.

Die Reduktion zu Ortho-Xylidin kann sowohl mit Zinn und Salzsäure, als auch mit Eisenfeile und Essigsäure vorgenommen werden; jedoch ist die letztere Methode vorzuziehen, da bei Anwendung von Zinn und Salzsäure leicht chlorhaltige Produkte entstehen.

Das Xylidin wird nach der Reduktion mit Wasserdampf überdestilliert, und erstarrt in der Vorlage zu einer weissen Krystallmasse. Der Schmelzpunkt liegt bei 49° C. Der Siedepunkt bei 226° C.

Aus einer Lösung von Ligroin scheidet es sich in grösseren tafelförmigen Krystallen ab, die dem monoklinen System angehören. Das Ortho-Xylidin 1, 2, 4 löst sich etwas in kaltem, besser in heissem Wasser. Von Alkohol und Aether wird es sehr leicht, von Ligroin etwas weniger leicht gelöst. Sein spec. Gewicht ist 1,0755 bei 17,5° C. Das vollständig reine Präparat bleibt bei Zutritt von Luft

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII. 160.

2) Desgleichen XXI. 3158.

und Licht farblos; seine wässerige Lösung wird durch Chlorkalklösung nicht gefärbt. Die Lösungen seiner Salze färben Fichtenholz intensiv gelb.

Von den Verbindungen des Orthoxylidins 1, 2, 4 ist bis jetzt noch wenig bekannt. Die hauptsächlichste Arbeit darüber ist die von Jakobsen[1]), welcher, wie schon oben erwähnt, dessen Darstellungsweise, sowie die hauptsächlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften angab. Er stellte ferner das salzsaure Orthoxylidin dar, sowie das Acetxylid $C_6 H_3 (CH_3)_2 NH . C_2 H_3O$. Um die Constitution des Orthoxylidins zu beweisen, stellte er durch Behandeln seiner verdünnten schwefelsauren Lösung mit der berechneten Menge von salpetrigsaurem Kalium und Destillation im Wasserdampfstrom das entsprechende Xylenol dar. Dasselbe erwies sich identisch mit dem Orthoxylenol 1, 2, 4, welches er früher zuerst aus Orthoxylolsulfosäure gewonnen hatte.[2])

Wie schon oben erwähnt, entstanden sowohl bei der Darstellung des Orthonitroxylols 1, 2, 3 als des Derivates 1, 2, 4 mehr oder weniger stark auftretende Nebenprodukte, welche beide von E. Nölting und B. Pick untersucht und als Dinitroorthoxylenole von der Constitution:

$$C_6 H (CH_3)_2 (NO_2)_2 . OH$$

bewiesen wurden[3]), indem sie sich identisch erwiesen mit den Dinitroxylenolen, welche entstanden, wenn die beiden Orthoxylidine diazotiert und die Diazoverbindungen mit Salpetersäure erwärmt wurden.

Nölting und Pick liessen die concentrierten Lösungen der Ammoniaksalze der Dinitroxylenole auf verschiedene Metallsalze einwirken.

Zuletzt arbeitete noch Töbing[4]) über einige Derivate des Ortho-Xylidins 1, 2, 4 und stellte mehrere Condensa-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII. 160.
2) Desgleichen XI. 28.
3) Desgleichen XXI. 3158.
4) Dissertation 1890.

tionen mit Benzaldehyd, Salizylaldehyd, meta- und para-Nitrobenzaldehyd dar, ausserdem einen Dixylylsulfoharnstoff und Xylolazo-α und β-Naphtol.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Fischer stellte ich einige, in nachstehender Arbeit beschriebene neue Derivate des Ortho-Xylidins dar.

Experimenteller Teil.

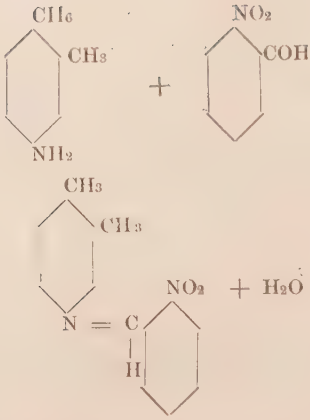
Condensation mit o-Nitrobenzaldehyd.

o-Nitrobenzylidenxylidin.

Um die Condensation des Xylidins mit o-Nitrobenzaldehyd zu bewirken, wurden gleiche Moleküle derselben mit einander gemischt, wobei sofort unter Wasserabspaltung die Reaktion eintrat. Es bildete sich zuerst eine rote trübe Flüssigkeit, die sich allmählig beim langsamen Erwärmen auf dem Wasserbade und Zugabe der nötigen Menge absoluten Alkohols klärte und beim Erkalten einen hellgelben krystallinischen Körper abschied, der beim langsamen Verdunsten des Alkohols lange schmale Prismen bildet. Das Nitrobenzylidenxylidin wurde zuerst aus absolutem Alkohol, dann besser aus heissem Ligroin umkrystallisiert und schied sich darin in schwach gelblich gefärbten Strahlenbüscheln ab. Das o-Nitrobenzylidenxylidin ist in Alkohol, Aether, Ligroin leicht löslich, ebenso löst es sich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Von Ammoniak und Natronlauge bleidt es unverändert.

Der Schmelzpunkt wurde bei 86° C. gefunden.

Der Verlauf der Reaktion ist folgender:



Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2336 gr Substanz gaben 0,6092 gr CO_2 und 0,1216 gr H_2O, entsprechend 71,104 % C und 5,77 % H.

0,2843 gr Substanz gaben 24,6 cbcm Stickstoff, beim Barometerstand 733 mm und der Temperatur 18° C., entsprechend 11,03 % N.

Für die Formel: $C_{15}H_{14}N_2O_2$

Berechnet:	Gefunden:
70,86 % C	71,104 % C
5,51 % H	5,77 % H
11,02 % N	11,03 % N
12,61 % O	12,096 % O

Darstellung von:

Ortho-xylolazo-dimethylamidobenzol.

Lässt man eine Diazoverbindung auf ein primäres oder sekundäres Amin einwirken, so entstehen die Diazoamidoverbindungen, welche leicht in Amidoazoverbindungen über-

gehen. Durch Einwirkung der tertiären Amine auf die Diazoverbindungen entstehen diese Amidoazoverbindungen direkt. [1])

Es wurde so durch Einwirken von Dimethylanilin auf Diazobenzolchlorid Dimethylamidoazobenzol erhalten. Die Arbeiten hierüber sind hauptsächlich von Griess und Mohlau [2]) ausgeführt worden, welch letzterer auch das Dimethylamidobenzolazotoluol darstellte, indem er Dimethylanilin auf Diazotolylchlorid einwirken liess.

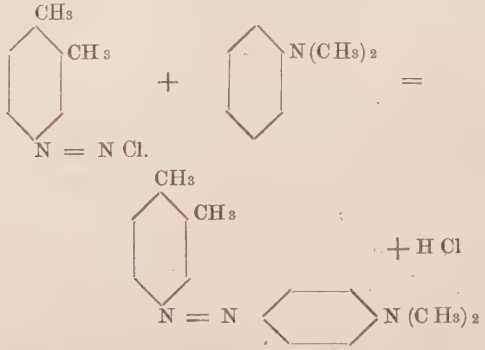
Es lag nahe, dass auch bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf das diazotierte Ortho-Xylidin ein solcher Azokörper entstehen musste, und wurde daher folgender Versuch ausgeführt:

Das Orthoxylidin wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und die klare Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Nachdem abfiltriert war, wurde in die Lösung, die also nun salzsaures Diazoxylol enthielt, eine wässerige Lösung von der berechneten Menge Dimethylanilin langsam und unter Umschütteln zugegeben. Allmählig trat eine Dunkelfärbung ein und beim Neutralisieren mit einer Lösung von essigsaurem Natron schied sich die Base in gelben krystallinischen Schuppen ab. Durch Zusatz von etwas Essigsäure wurde die Abscheidung vervollständigt. Ich liess nun mehrere Stunden stehen, dann wurde filtriert, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Als bestes Krystallisationsmittel erwies sich Ligroin, doch kann man auch absoluten Alkohol anwenden. Es wurden so hübsche dunkelgelbe Krystallblättchen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 176° C.

Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol, sowie in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Concentrierte Säuren lösen die Base mit schöner purpurroter Farbe auf.

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. X. 525.
2) Desgleichen XVII. 1490.

Die Reaktion verlief folgendermassen:



Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2850 gr Substanz gaben 38,7 cbcm N, beim Barometerstand 739 mm, und der Temperatur 24° C., entsprechend 16,34% N.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{19}N_3$:	Gefunden:
16,00% N	16,34% N.

Einen analogen Azokörper mit Diphenylamin also ein:

Orthoxylol-azo-diphenylamin

zu erhalten, misslang; d. h. der erhaltene Körper konnte nicht rein dargestellt werden, und erwies sich meist aus unverändertem Diphenylamin bestehend. Die Ursache hievon ist wohl in dem geringeren basischen Charakter des Diphenylamins zu suchen.

Diazoamidoderivate.

Eine allgemeine Eigenschaft der Diazokörper besteht darin, sich mit Amidoderivaten zu Diazoamidoverbindungen zu vereinigen. Auf diese Weise wurden schon zahlreiche Diazoamidoverbindungen dargestellt, und zwar können nicht nur einfache, sondern auch gemischte Diazoamidoverbindungen erhalten werden. Ueber diese Körper und ihre Derivate ist schon sehr viel gearbeitet worden, namentlich über den einfachsten Repräsentanten das Diazoamidobenzol, das zuerst von Griess[1]) dargestellt worden ist.

Die Diazoamidotoluole ortho- und para-Verbindung sind gleichfalls bekannte wohl charakterisierte Verbindungen.[2])

Von B. Fischer und H. Wimmer war auch bereits ein Diazoamidoxylol dargestellt worden[3]), konnte aber von genannten Herren nur als ölige Abscheidung erhalten werden, die dann allerdings mit Erfolg auf Diazoxylol-Resorcin verarbeitet worden war. Es war bei der Darstellung des Diazoamidoxylols in der Weise verfahren worden, dass zwei Moleküle Xylidin in 3 Molekülen Salzsäure gelöst, die Lösung auf — 5° abgekühlt und mit einem Molekül Natriumnitrit diazotiert wurden.

Durch Behandeln des Orthoxylidins auf ganz ähnliche Weise ist es mir gelungen, ein Diazoamidoorthoxylol darzustellen, sowie einige gemischte Diazoamidoverbindungen. Die Versuche sind im Nachstehenden geschildert.

Diazoamidoorthoxylol.

Das Orthoxylidin wurde in Wasser und der für $2^1/_2$ Moleküle berechneten Menge conc. Salzsäure gelöst, und die klare Lösung unter gutem Kühlen und Schütteln mit der be-

1) Annalen der Chemie 121. 528. Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII. 1047. Desgleichen XVII. 641, etc.

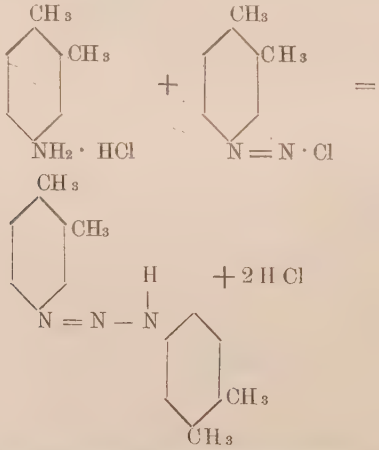
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XX. 1583. Annalen der Chemie 121. 277.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XX. 1583.

rechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Die Flüssigkeit blieb hierbei vollständig klar. Darauf wurde die gleiche Menge Orthoxylidin in etwas Wasser und der für ein Molekül berechneten Menge Salzsäure gelöst. Diese beiden Lösungen wurden zusammengegeben und darauf mit etwa 3 Gramm essigsaurem Natron neutralisiert. Es schied sich hierbei allmählig ein hellgelber krystallinischer Körper ab. Nachdem zur vollständigen Abscheidung einige Stunden stehen gelassen worden war, wurde filtriert, getrocknet, und mehrere male aus heissem Ligroin umkrystallisiert. Es wurde auf diese Weise das Diazoamidoxylol in kurzen, dicken, hellgelben Krystallnadeln erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 147° C. Das Diazoamidoxylol löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol.

Die Reaction war folgendermassen verlaufen:



Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1038 gr Substanz gaben 15,6 cbcm N, beim Barometerstand 736 mm und der Temperatur 18° C, entsprechend 16,80% Stickstoff.

Für die Formel: $C_{16} H_{19} N_3$	
Berechnet:	Gefunden:
16,60% N	16,80% N.

Orthoxylol-diazoamidobenzol.

Dieser gemischte Diazoamidokörper wurde auf ganz analoge Weise wie das Diazoamidoxylol erhalten.

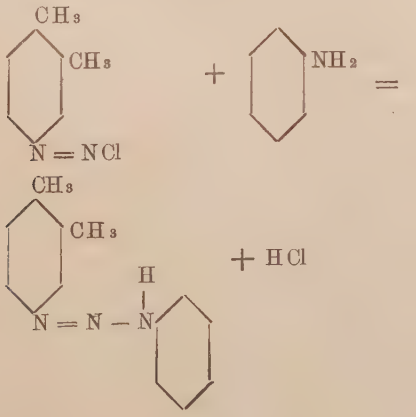
Wiederum wurde das Xylidin in genügend salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit unter gutem Kühlen und Schütteln diazotiert. Nach dem Abfiltrieren wurde die klare Lösung mit der berechneten Menge Anilin versetzt, wobei noch keine Reaktion eintrat. Erst bei Zugabe von essigsaurem Natron schied sich der Körper in Krystallen von gelber Farbe ab. Es wurde jedoch die Bemerkung gemacht, dass jedesmal ein kleiner Teil des Produktes verharzte. Die auf dem Filter gesammelte Krystallmasse wurde gut mit Wasser gewaschen und aus heissem Ligroin umkrystallisiert.

Die Krystalle setzten sich hierbei an den Wänden des Gefässes in dichten Krystallbüscheln ab.

Der Schmelzpunkt wurde bei 101° C gefunden.

Das Orthoxylol-diazoamidobenzol ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol, ebenso löst es sich, doch weniger gut in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Die Reaktion verlief folgendermassen:



Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2397 gr Substanz gaben 0,1405 gr Wasser und 0,6559 gr CO_2, entsprechend 6,50% H und 74,63% C.

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab: 0,1855 gr Substanz gaben 31,00 cbcm N beim Barometerstand 745 mm und der Temperatur 19° C entsprechend 18,82% N.

Für die Formel: $C_{14} H_{15} N_3$

Berechnet:	Gefunden:
74,66% C	74,63% C
6,66% H	6,50% H
18,66% N	18,82% N

Orthoxylol-diazoamido-para-toluol.

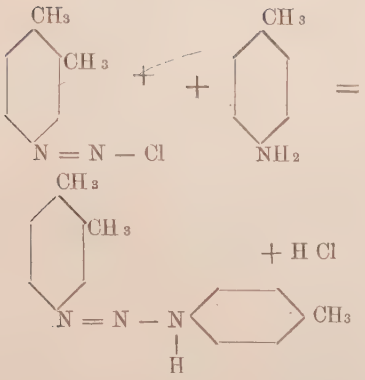
Das Orthoxylidin wurde in salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert.

Nach dem Filtrieren der klaren Lösung wurde genau wie bei der Darstellung des Orthoxyloldiazoamidobenzols verfahren, also die berechnete Menge des festen p-Toluidins langsam eingetragen. Beim Neutralisieren mit essigsaurem Natron fiel das Orthoxyloldiazoamido-para-toluol als gelber krystallinischer Niederschlag aus, der filtriert, mit Wasser gewaschen und mehrere Male aus heissem Ligroin umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen Krystalle hatten nicht die büschelige Struktur wie die des Orthoxyloldiazoamido-benzols, dagegen bestanden sie aus feinen langen Nadeln, die getrocknet ein asbestartiges Aussehen hatten.

Der Schmelzpunkt wurde bei 113° C gefunden.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen war das Orthoxyloldiazoamido-para-toluol dem Orthoxyloldiazoamido-benzol ganz analog. Die Ausbeute war eine quantitative, indem auch gar kein Teil des Produktes verharzte.

Die Reaktion verlief nach der folgenden Formel:



Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1810 gr Substanz gaben 0,1274 gr Wasser und 0,4998 gr CO_2 entsprechend 7,73% H und 75,24% C.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,1518 gr Substanz gaben 23,5 cbcm N beim Barometerstand 744 und der Temperatur 16° C, entsprechend 17,66% N.

Für die Formel $C_{15}H_{17}N_3$:

Berechnet:	Gefunden:
75,31% C	75,24% C
7,11% H	7,73% H
17,57% N	17,66% N.

Orthoxylol-diazoamidoorthotoluol.

Es wurde nun ganz analoge Reaktion wie oben beschrieben, bei der Einwirkung des o-Toluidins versucht, welche jedoch bedeutend schlechter gelang, als die vorhergehenden.

Am schönsten war die Darstellung des Orthoxylol-diazoamido para-toluols vor sich gegangen, wobei die Ausbeute eine quantitative war. Bei der Darstellung des Orthoxyloldiazoamido-benzols war schon ein kleiner Teil des Produktes ver-

harzt, während nun beim Eintragen des flüssigen o-Toluidins fast das ganze Produkt verharzte. Es war dabei genau wie früher verfahren worden, sobald jedoch das o-Toluidin in die Lösung des Diazoxylolchlorids eingetragen und essigsaures Natron zugefügt worden war, schied sich der Körper fast ganz verharzt ab. Durch häufiges Umkrystallisieren aus heissem Ligroin gelang es, kleine, rotbraun gefärbte Krystallnädelchen zu gewinnen, die auch warzenförmig an den Wänden des Gefässes sassen.

Der Schmelzpunkt dieses Orthoxyloldiazoamido-ortho-toluols wurde merkwürdigerweise höher als bei der p-Verbindung bei 167° C gefunden.

Die schlechte Ausbeute beruht wahrscheinlich auf der mehr oder weniger grossen Verunreinigung des käuflichen o-Toluidins, welches zur Darstellung verwendet worden war.

Die Analysen aller dieser Diazoamidoderivate des Orthoxylidins mussten sehr sorgfältig ausgeführt werden, da die Körper nach dem Schmelzen sehr leicht verpufften.

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1350 gr Substanz lieferten 20,5 cbcm N, beim Barometerstand 739 und der Temperatur 15° C, entsprechend 17,3% N.

Berechnet:	Gefunden:
17,57% N	17,28% N

Dixylylharnstoff.

Wie bekannt entstehen Diphenyl-[1]) und Ditolylharnstoff[2])

1) Annalen der Chemie 70. 136.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX. 710.

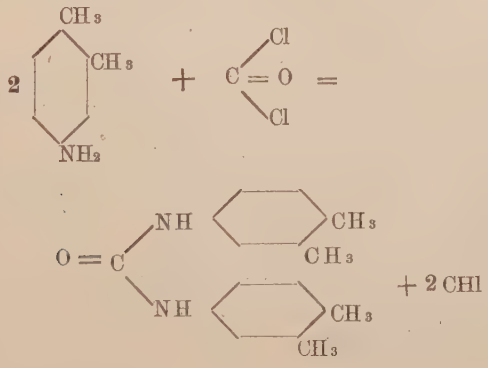
durch Einwirken von Phosgen auf Anilin respective Toluidin.

Auf ähnliche Weise wurde versucht, einen Dixylylharnstoff des Orthoxylidins darzustellen und wurde dabei wie folgt verfahren:

Zwei Moleküle Ortho-Xylidin wurden in Toluol gelöst, und eine genau berechnete Menge von 1 Molekül Phosgen langsam und unter Umschütteln eingetragen. Das Phosgen war ebenfalls in Toluol gelöst. Die gelbrote Lösung färbte sich zuerst dunkler, trübte sich und schied sich ein krystallinischer weisser Körper ab. Die Reaktion wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade und längeres Stehenlassen vervollständigt. Darauf wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mehrere male aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich namentlich aus verdünnten Lösungen der Dixylylharnstoff in feinen langen weissen Nadeln abscheidet. Die Ausbeute war eine sehr gute.

Der Schmelzpunkt des Dixylylharnstoffs wurde bei 235° C gefunden. Derselbe ist löslich in absolutem Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich dagegen in Aether, Ligroin und Benzol. Von Ammoniak und Natronlauge bleibt er gleichfalls unverändert.

Die Reaktion verlief folgendermassen:



Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1590 gr Substanz gaben 0,1108 gr H_2O und 0,4409 gr CO_2 entsprechend 7,73% H und 75,62% C.

Die Stickstoffbestimmung ergab, 0,0988 gr Substanz gaben 9,4 cbcm N beim Barometerstand 745 und der Temperatur 20° C, entsprechend 10,43% N.

Für die Formel: $C_{17}H_{20}N_2O$:

Berechnet:	Gefunden:
76,11% C	75,62% C
7,46% H	7,73% H
10,44% N	10,43% N
5,99% O	6,22% O

Dixylylsulfoharnstoff.

Durch Einwirkung gleicher Gewichtsteile Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Orthoxylidin erhielt Töbing[1]), indem er dieselben mehrere Stunden am Rückflusskühler erwärmte, einen Dixylylsulfoharnstoff, der in weissen Nädelchen krystallisierte und den Schmelzpunkt 156° C hatte. Es wurde nun nach der von Töbing angegebenen Weise dieser Sulfoharnstoff mehrere male dargestellt und verlief die Reaktion nahezu quantitativ.

Zur Darstellungsweise aber möchte hierbei noch hinzugefügt werden, dass es gut ist so lange am Rückflusskühler zu erwärmen, bis die ganze Masse nahezu farblos geworden ist, was ungefähr in 12 bis 14 Stunden eintritt, und dass es vorteilhaft ist bei der Reaktion absoluten Alkohol anzuwenden, da hierbei die Ausbeute eine bessere wird.

Bei der Darstellung des Dixylylsulfoharnstoffs war die Absicht vorhanden, aus ihm ein Xylylsenföl darzustellen,

1) Dissertation 1890.

welcher Versuch auch im Nachstehenden beschrieben ist. Vorher aber sollte die Entschwefelung des Sulfoharnstoffes versucht werden, um so auf den schon im Vorhergehenden beschriebenen Dixylylharnstoff zu gelangen.

Die Reaktion sollte in folgender Weise verlaufen:

$$S=C\begin{cases}NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2\\NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2\end{cases}+HgO=$$

$$O=C\begin{cases}NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2\\NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2\end{cases}+HgS.$$

Der Sulfoharnstoff wurde in heissem absolutem Alkohol gelöst, in die Lösung eine berechnete Menge frischgefällten Quecksilberoxyds eingetragen und dieselbe tüchtig durchgeschüttelt.

Es trat bald eine Dunkelfärbung ein, schliesslich wurde die ganze Lösung schwarz, was mit Recht auf gebildetes Schwefelquecksilber schliessen liess. Der schwarze Niederschlag wurde nun mehreremale mit absolutem Alkohol ausgekocht, abfiltriert und resultierte nach dem Abdampfen und Erkalten des Alkohols ein weisser Körper, dessen ganze krystallinische Struktur schon den unveränderten Sulfoharnstoff erkennen liess, was eine Prüfung auf Schwefel und der Schmelzpunkt von 156° C auch bestätigte. Die Entschweflung war also nur sehr unvollständig vor sich gegangen.

Leider war das Material an Sulfcharnstoff nicht sehr gross, so dass von anderen Versuchen die Entschwefelung herbeizuführen, Abstand genommen werden musste.

Xylylsenföl.

Um aus Sulfocarbanilid das Phenylsenföl darzustellen genügt es, dasselbe mit conc. Salzsäure ½ Stunde am Rück-

flusskühler zu erwärmen.[1]) Es tritt schon auf diese Weise die Abspaltung von salzsaurem Anilin ein und das Senföl kann direkt mit Wasserdampf übergetrieben werden.

Schon schwieriger wurden die Senföle des para- und ortho-Toluidins mit Salzsäure erhalten, indem hier erst durch Einschliessen des Ditolylsulfoharnstoffes mit Salzsäure in eine Schiessröhre und Erhitzen bis auf 150° C, eine Abspaltung von salzsaurem Toluidin erzielt werden konnte.[2])

Um nun das Senföl des Orthoxylidins zu erhalten, wurden mehrere Versuche angestellt, die in Nachstehendem beschrieben sind.

Es wurde der oben beschriebene Dixylylsulfoharnstoff mit der dreifachen Menge conc. Salzsäure eingeschlossen und auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Bei 100° war der Sulfoharnstoff noch ganz unverändert; bei 150° war er schon ganz zersetzt, was beim Oeffnen der Röhre an dem starken Geruch nach Schwefelwasserstoff zu erkennen war. Ich öffnete nun Röhren, die auf verschiedene Temperaturen von 100—150° erhitzt worden waren, der Geruch nach Schwefelwasserstoff war mehr oder weniger stark, und erhielt ich fast jedesmal beim Uebertreiben mit Wasserdampf gelbe Oeltropfen, die sich allmählig verdichteten und schliesslich erstarrten. Der charakteristische Geruch nach Senföl war jedesmal unverkennbar, die Ausbeute jedoch so schlecht, dass das erhaltene gelblich weisse Produkt gar nicht näher untersucht werden konnte. —

Nach vielen vergeblichen Versuchen versuchte ich die Darstellung des Senföls durch Phosphorsäure, nach der von Hofmann[3]) angegebenen Methode, die beim Anilin und Toluidin sehr schön verlaufen war.

Es wurde danach der Dixylylsulfoharnstoff mit der dreifachen Menge Phosphorsäure vom spec. Gewicht 1,625 in

1) Jahresberichte 1869, 638.

2) Zeitschrift für Chemie. N. F. 1869. 589.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft XV. 986.

einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Drahtnetz erhitzt.

Anfangs schäumte die Masse stark, allmählig beruhigte sich die Reaktion und resultierte schliesslich eine gelbe Flüssigkeit auf der ein dunkelbraunes Oel schwamm, welche beide beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrten. Diese Masse wurde in Wasser gegossen, ein kräftiger Wasserdampfstrom hindurchgeleitet und wurden auch diesmal gelbe Oeltropfen erhalten, die in der Vorlage erstarrten. Der Geruch nach Senföl war deutlich wahrzunehmen, aber die Ausbeute eher noch schlechter als beim Behandeln mit Salzsäure.

Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Darstellungsweise gelang es eine kleine Quantität dieses festen Senföles zu erhalten, indem dasselbe aus den Vorlagen mit Aether extrahiert und nach dessen Verdunsten ein gelblichweisses Pulver erhalten wurde, das den hohen Schmelzpunkt von 148° C hatte.

Der nach dem Abtreiben des Senföls gebliebene wässerige Rückstand, der phosphorsaures Xylidin und als Nebenprodukt wahrscheinlich auch ein substituirtes phosphorsaures Xylylguanidin enthalten musste, wurde mit Natronlauge versetzt, wobei das Xylidin und das Guanidin in Freiheit gesetzt wurden. In die alkalische Lösung wurde nun wieder Wasserdampf eingeleitet und ging mit diesem das Orthoxylidin in schönen weissen Krystallen über, die auf diese Weise wieder gewonnen wurden, deren Ausbeute aber merkwürdig gering war.

Um so grösser war jedoch der noch in der wässerigen Lösung gebliebene Rückstand, der aus dem vermutlichen Guanidin bestand, während Natriumphosphat in Lösung war. Es wurde abfiltrirt, mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich der Körper in schönen weissen Nädelchen abschied. Es überraschte sofort die merkwürdig grosse Ausbeute dieses Körpers. Eine Prüfung auf Schwefel ergab, dass wirklich solcher vorhanden war. Dazu war der Schmelzpunkt bei 154—156° gefunden worden, was genügend erhellte, dass man es mit unverändertem Sulfoharnstoff zu

thun hatte. Es war also auch sehr unwahrscheinlich, dass der als Senföl erhaltene Körper wirklich solches war, wenigstens nicht rein war, was ja auch schon der hohe Schmelzpunkt von 148° C erraten liess.

Nach diesen Versuchen wurde nochmals die Reaktion mit Salzsäure als die Bessere versucht.

Ich schloss grössere und kleinere Quantitäten des Sulfoharnstoffes mit verschiedenen Mengen Salzsäure ein und fand schliesslich, dass beim Anwenden von kleineren Quantitäten (1—2 gr) des Sulfoharnstoffes die Ausbeute eine bessere war und ferner, dass die dreifache Menge Salzsäure nicht genügte, um die vollständige Abspaltung von salzsaurem Xylidin herbeizuführen, dass jedoch die fünf- bis sechsfache Menge anscheinend diese Abspaltung vollständig bewirkte. Um die richtige Temperatur zu finden, bei welcher die Einwirkung am besten vor sich geht und welche nur auf wenige Grade beschränkt sein konnte, wurde eine ganz kleine Schiessröhre verfertigt, dieselbe mit abgewogenen Mengen des Sulfoharnstoffs und Salzsäure beschickt und dann in einem grossem Reagenzglase, das mit Xylol gefüllt war, langsam erhitzt. — Man konnte auf diese Weise recht gut sehen, bei welcher Temperatur die Einwirkung vor sich ging und dieselbe wurde bei 130—135° C gefunden, ein wenig unter der Siedetemperatur des Xylols.

Nach diesen Vorversuchen wurden wieder die Schiessröhren mit Sulfoharnstoff und Salzsäure gefüllt, alle oben angegebenen günstigen Bedingungen für die Reaktion eingehalten und ungefähr 1½ Stunden auf genau der Temperatur von 130—135° C erhitzt. Nach dem Erkalten resultierte in den Röhren eine bräunliche strahlig krystallinische Masse. Beim Oeffnen der Röhren überwog der Geruch nach Senföl den nach Schwefelwasserstoff bedeutend. Es wurde nun mit Wasserdampf übergetrieben und ging das Senföl in gelben Tropfen über, die in der Vorlage eine gelatinöse Masse bildeten, aber nicht erstarrten.

Beim Extrahieren mit Aether, guten Trocknen und Ver-

dunsten desselben, hinterblieb das Xylylsenföl als ein rötlich braunes Oel, das weder im Vacuum noch bei einer Temperatur von — 16° C fest wurde.

Die Ausbeute war der Art, dass von etwa 5 gr Sulfoharnstoff 1,7 gr Senföl erhalten wurden.

Der wässerige Rückstand, der nach dem Uebertreiben des Senföls geblieben war, wurde mit Natronlauge versetzt, wobei das Xylidin und eventuell auch substituirtes Guanidin in Freiheit gesetzt wurden. Ersteres wurde durch Uebertreiben mit Wasserdampf wieder erhalten und hatte den richtigen Schmelzpunkt von 49° C. Der nun noch bleibende Rückstand war so gering, zum Unterschied von dem früheren Versuche, dass er gar nicht genau untersucht werden konnte.

Er wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und lieferte so kleine gelblich weisse warzenförmige Krystalle.

Der Schmelzpunkt wurde bei 232° C gefunden.

Analog den Nebenprodukten, die beim Phenyl-[1]) und und Tolylsenföl[2]) entstehen, ist es sehr leicht möglich, dass man es hier mit einem Trixylylguanidin zu thun hat, dem dann die Constitution

$$[N \cdot C_6 H_3 (CH_3)_2]C\begin{cases} NH \cdot C_6 H_3 (CH_3)_2 \\ NH \cdot C_6 H_3 (CH_3)_2 \end{cases}$$

zukäme.

Die Reaktion bei der Bildung des Xylylsenföls war also folgendermassen vor sich gegangen:

$$S = C\begin{cases} NH \cdot C_6 H_3 (CH_3)_2 \\ NH \cdot C_6 H_3 (CH_3)_2 \end{cases} + H Cl =$$

$$S = C = N \cdot C_6 H_3 (CH_3)_2 + C_6 H_3 (CH_3)_2 NH_2 . HCl$$

1) Zeitschrift für Chemie. N. F. 1869. 589.

2) Desgleichen N. F. 1869. 599.

Um das Xylylsenföl als solches zu beweisen, wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass sich Senföle mit Ammoniak und Basen direkt zu substituirten Thioharnstoffen vereinigen. Man erhielt auf diese Weise den:

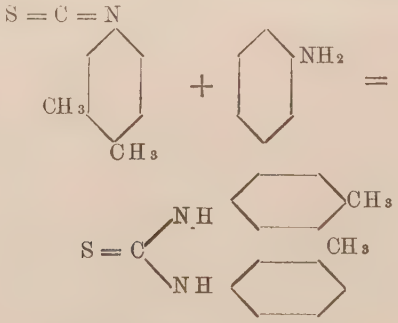
Xylyl-phenylsulfoharnstoff.

Derselbe wurde dargestellt, indem gleiche Moleküle des Xylylsenföls und Anilin zusammengegeben wurden.

Beim langsamen Erwärmen auf dem Wasserbade trat plötzliche Reaktion ein, indem das erst klare flüssige Gemisch zu einem gelben Krystallbrei erstarrte. Es wurde mit etwas Wasser und Essigsäure gewaschen und darauf das erhaltene Produkt mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der so erhaltene Xylylphenylsulfoharnstoff bestand aus kleinen weissen Nädelchen mit einem Stich ins Gelbliche, die radialstrahlig angeordnet waren.

Der Schmelzpunkt wurde bei 138° C gefunden.

Die Reaktion war folgendermassen verlaufen:



Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3767 gr Substanz gaben 0,9711 gr CO_2 und 0,2225 gr H_2O, entsprechend 70,305% C und 6,55% H.

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab:

0,3735 gr Substanz gaben 37,2 cbcm N beim Barometer-

stand 727 und der Temperatur 16° C, entsprechend 11,09% N.

Für die Formel: $C_{15}H_{16}N_2S$:

Berechnet:	Gefunden:
70,31% C	70,305% C
6,25% H	6,55 % H
10,93% N	11,09 % N
12,51% S	12.055% S.

Monoxylylsulfocarbamid.

Dieser Körper wurde erhalten durch Uebergiessen des Senföls mit einer conc. Ammoniaklösung.

Die Reaktion trat erst allmählig ein und wurde durch häufiges Reiben mit einem Glasstabe, und nachdem das Gemisch zwei Tage stehen gelassen worden war zu Ende geführt. Man erhielt auf diese Weise eine bräunliche Krystallmasse, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde und dann feine weisse Nädelchen von Monoxylylsulfocarbamid lieferte.

Der Schmelzpunkt wurde bei 168° C gefunden.

Die Reaktion verläuft folgendermassen:

$$S=C=N\cdot C_6H_3(CH_3)_2 + NH_3 = S=C\begin{cases} NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2 \\ NH_2 \end{cases}$$